



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MATHEUS CACHOEIRA COLAÇO

**Ligações de Hidrogênio Entre Íons de Mesma Carga:  
Um Estudo Teórico**

Florianópolis  
Novembro/2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MATHEUS CACHOEIRA COLAÇO

## **Ligações de Hidrogênio Entre Íons de Mesma Carga: Um Estudo Teórico**

Relatório apresentado ao Departamento de Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito  
parcial da disciplina de Estágio II (QMC 5512)

---

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis  
Novembro/2018

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer meu pai por me incentivar e acreditar no meu potencial. Nada disso seria possível sem a sua contribuição. Sou eternamente grato pelas oportunidades que você me forneceu, pai.

Agradeço a minha namorada, Nicolle, por me aguentar durante todo esse período de final de graduação sempre com muito amor e carinho e, principalmente, por alegrar meus dias e ser a melhor companhia que alguém poderia desejar.

Gostaria de agradecer a minha mãe e meus irmãos que levo sempre comigo, apesar da distância; e a toda minha família pelo carinho e pelas memórias de infância.

Agradeço meus amigos Gustavo Ros, Gustavo Lövkke e Alvaro por me apoiarem desde o ensino médio; também agradeço aos meus amigos de graduação Rômulo, Vinicius, Thiago, Pedro, Bruno Zirke e Ilmar todos vocês são muito importantes pra mim, são meus irmãos de coração.

Agradeço a UFSC por proporcionar a infraestrutura necessária ao curso de química e aos professores do departamento de química.

Agradeço sinceramente meu orientador, Giovanni F. Caramori, por mudar minha visão da química e abrir meus horizontes para a química computacional. Além de ser uma grande pessoa e um excelente pesquisador, não há uma visita à sua sala onde não se aprenda algo novo.

Agradeço também a todos os membros do GEEM, por me receberem tão bem nesse maravilhoso ambiente de pesquisa. Me sinto muito feliz de fazer parte desse grupo.

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	6
2	REVISÃO DA LITERATURA . . . . .	7
3	OBJETIVOS . . . . .	10
3.1	Objetivos Gerais . . . . .	10
3.2	Objetivos Específicos . . . . .	10
4	METODOLOGIA . . . . .	11
4.1	ETS-NOCV . . . . .	11
4.2	Análise Topológica de Densidade Eletrônica via QTAIM . . . . .	15
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	19
5.1	Geometrias Moleculares . . . . .	19
5.2	ETS-NOCV . . . . .	21
5.3	Topologia QTAIM . . . . .	24
6	CONCLUSÕES . . . . .	27
7	REFERÊNCIAS . . . . .	29
I	APÊNDICE . . . . .	30
	Apêndice A - Princípios da teoria DFT . . . . .	30
	Apêndice B - Resultados ETS-NOCV . . . . .	33

## LISTA DE ABREVIATURAS

- ADF - Amsterdam Density Functional;
- AEHB - Anti Electrostatic Hydrogen Bond;
- BCP - Bond Critical Point;
- BDE - Bond Dissociation Energy;
- BLW - Block-localized wavefunction method;
- BO - Bond Order;
- BP86- Becke88 and Perdew86 exchange correlation functional;
- BSSE - Basis set superposition error;
- CCP - Cage Critical Point;
- CP - Critical Point;
- CT - Charge transfer;
- def2-TZVP - Ahlrichs' Valence triple-zeta polarization basis set;
- DFT - Density Functional Theory;
- ES - Equilibrium State;
- ETS-NOCV - Extended Transition State - Natural Orbitals for Chemical Valence;
- IR - Infra Red;
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry;
- KS - Kohn-Sham;
- LH - Ligações de hidrogênio;
- NBO - Natural Bond Orbital;
- NCP - Nuclear Critical Point;
- NEDA - Natural Energy Decomposition Analysis;
- NMR- Nuclear Magnetic Resonance;
- PES - Potential energy surface
- QTAIM - Quantum Theory of Atoms in Molecules;
- RCP - Ring Critical Point;
- TZVPP - Van Lenthe' Valence triple-zeta polarization basis set;

## RESUMO

A natureza das ligações de hidrogênio é um tema de discussão desde sua descoberta na década de 1920, sendo majoritariamente reconhecida como de natureza eletrostática. Em 2014, um estudo sobre ligações de hidrogênio entre íons de mesma carga propôs uma ligação de hidrogênio anti-eletrostática (AEHB) para esse tipo de sistema, onde a estabilização eletrostática seria irrelevante para a formação desse tipo de ligação. Esse estudo, no entanto, foi refutado em 2015 por Frenking e Caramori, julgando o método utilizado para descrever as AEHB insuficiente e inadequado. Desse modo, o presente trabalho visa elucidar e quantificar as contribuintes físicas que contribuem para formação de ligações de hidrogênio entre íons de mesma carga, especialmente entre espécies aniônicas, utilizando metodologias de estrutura eletrônica molecular para decomposição de carga e energia ETS-NOCV juntamente com análises de topologia eletrônica por meio da teoria quântica de átomos em moléculas. Os resultados obtidos contrariam a proposta das ligações de hidrogênio anti-eletrostáticas, comprovando a contribuição eletrostática na formação desse tipo, não intuitivo, de ligação de hidrogênio.

*Palavras-chave: Bond Theory, Anti electrostatic, Hydrogen Bond.*

# 1 Introdução

Assumindo funções como o empacotamento de proteínas e ligação entre bases nitrogenadas no DNA, as ligações de hidrogênio (LH) desempenham um papel crucial na química da vida que conhecemos. Além de serem essenciais às biomacromoléculas, as LH atuam de forma decisiva, nas propriedades físico-químicas de algumas substâncias em estado condensado (líquido), sendo a água a substância mais influenciada por esse tipo de interação; por meio dessa substância indispensável à vida no planeta Terra, podemos perceber a importância das ligações de hidrogênio.

Em temperaturas próximas a 4 °C, por aquecimento ou resfriamento, há formação de ligações de hidrogênio bem definidas entre as moléculas de água em uma estrutura ordenada aumentando seu volume molar e, conseqüentemente, diminuindo a densidade dessa substância no estado sólido. Esse fenômeno permite que a vida aquática sobreviva a invernos rigorosos, onde a diminuição da temperatura da água organiza as moléculas, que emergem até a superfície e solidificam formando uma camada isolante permitindo que a água flua pelos rios. As LH são também responsáveis pela alta temperatura de ebulição (100°C), fazendo com que essa substância seja líquida à temperatura ambiente.

As ligações de hidrogênio também mostram sua atuação no setor bélico, onde se utiliza o KEVLAR, uma poliamida sintética capaz de formar estruturas bidimensionais por meio de intensas ligações de hidrogênio tornando esse material até cinco vezes mais resistente que o aço por unidade de peso.

Além das clássicas LH envolvendo somente átomos com elevada eletronegatividade, pesquisas recentes têm observado ligações de hidrogênio do tipo  $C-H \cdots X$ , onde X é um átomo eletronegativo como, por exemplo, oxigênio em proteínas; ligações do tipo  $X-H \cdots \pi$  também foram reportadas na literatura, assim como LH entre íons de mesma carga as quais aparentemente ignoram a interação eletrostática gerada pela repulsão entre as cargas, tema abordado de maneira mais específica nesse trabalho.

Com esse quadro em mãos, o estudo da natureza física desse tipo de ligação se faz necessário para a compreensão dos diversos fenômenos físico-químicos em que as LH estejam envolvidas. Além disso, as LH envolvendo íons de mesma carga abrem as portas para que se estudem fenômenos contra-intuitivos como a atração e interação de espécies químicas de mesma carga, e qual o mecanismo envolvido para que tais interações possam ocorrer.

## 2 Revisão da Literatura

O estudo das Ligações de Hidrogênio (LH) iniciou-se em 1923 com G.N. Lewis, o qual definiu o então "*Hidrogênio Bivalente*" como sendo um átomo de hidrogênio ligado a dois pares de elétrons de dois átomos diferentes, agindo assim como um elo entre os dois átomos.<sup>1</sup>

Em 1939 no livro *The Nature of the Chemical Bond*, Linus Pauling, a partir do reconhecimento de que um átomo de hidrogênio possui somente um orbital estável (preenchido), podendo, dessa maneira, formar apenas uma ligação puramente covalente, concluiu que a atração entre os átomos observada na formação da ligação, e portanto a própria LH, possui caráter amplamente eletrostático. Desse modo, esse tipo de ligação se formaria somente entre os átomos mais eletronegativos.<sup>2</sup>

Pimentel e McClellan, no ano de 1960, propuseram uma nova definição de LH. Segundo esses autores, "uma ligação de hidrogênio existe entre um grupo funcional X—H e um átomo ou grupo de átomos Y na mesma ou em outra molécula quando (a) houver evidência da formação da ligação (associação ou quelação), (b) e existir evidência de que a ligação entre X—H e Y especificamente envolva o átomo de hidrogênio ligado à X".<sup>3</sup> Essa definição prova ser mais abrangente que as propostas por Lewis e Pauling, pois não exige que os átomos ligados ao hidrogênio sejam altamente eletronegativos.

Charles A. Coulson, no **Symposium on Hydrogen Bonding** em Ljubljana, 1957, apresentou um trabalho intitulado *The Hydrogen Bond*,<sup>4</sup> o qual consiste de uma revisão crítica das teorias até então elaboradas. Nesse trabalho, Coulson examinou o modelo eletrostático da ligação de hidrogênio, provindo principalmente do trabalho de Lennard-Jones e Pople,<sup>5</sup> julgando-o insuficiente para descrever todos os fenômenos associados às LH. Como proposta, Coulson divide a atração coulombiana em quatro contribuintes: (i) eletrostática, (ii) covalente, (iii) repulsiva e de (iv) dispersão. Esse trabalho foi um marco, pois pela primeira vez as componentes contribuintes para a formação das ligações de hidrogênio foram divididas para análise.

No início dos anos 1970, Morokuma e Kitaura desenvolveram um método de decomposição da energia de interação, *ab initio* LCAO-MO-SCF, no qual decompunham a energia de interação entre duas moléculas em cinco componentes: eletrostática, polarização, repulsão e troca, transferência de carga e acoplamento<sup>6,7,8</sup>. A aplicação desse esquema para se estudar a natureza das LH sugere que uma ligação de hidrogênio entre compostos neutros é fortemente eletrostática, com uma pequena, mas significativa contribuição da transferência de carga<sup>9</sup> e, que envolve ainda um componente X—H, tendo esse componente uma ligação forte, curta e moderadamente polarizada.<sup>9</sup> A maior objeção ao esquema de Morokuma é que duas das funções de onda usadas para calcular as componentes eletrostática e polarização violam o princípio de exclusão de Pauli.<sup>7</sup> Visando a resolução desse problema foi desenvolvida a análise de decomposição de energia baseada no método dos orbitais



naturais de ligação (NBO)<sup>10, 11</sup> A análise de decomposição de energia natural (NEDA) indica que tanto a componente eletrostática quanto a transferência de carga contribuem de maneira similar e significativamente forte na formação da LH, ao menos entre moléculas de água.<sup>12</sup> A. Rauk e T. Ziegler fizeram grande contribuição para a área desenvolvendo um método baseado em HFS, onde a exclusão de Pauli não é violada devido o uso de matrizes mono-eletrônicas de Slater, e utilizando um método de estados de transição para a descrição de interações fracas.<sup>13</sup>

Recentemente, Weinhold e Klein,<sup>14</sup> por meio do método NBO, ofereceram uma nova visão das ligações de hidrogênio presentes em espécies interagentes de mesma carga, onde a proximidade das espécies doador/aceitador promove uma transferência de carga (CT) entre o orbital não ligante de Y e o orbital sigma anti-ligante de X-H,  $n_Y \rightarrow \sigma_{X-H}^*$ . Tal interação superaria as repulsões eletrostáticas gerando um poço de energia potencial (PES), o qual, segundo os autores, seria suficiente para estabilizar o complexo formado em um estado metaestável cineticamente favorável, mas termodinamicamente instável. A transferência de carga, além de conferir um caráter covalente, promove a direcionalidade da ligação X-H...Y. Essa nova perspectiva levou a hipótese de uma *Ligação de Hidrogênio Anti Eletrostática* (AEHB), mantida exclusivamente por interações orbitais do tipo  $n_Y \rightarrow \sigma_{X-H}^*$ .

O conceito de ligações de hidrogênio anti-eletrostáticas é apoiado por Ralf Ludwig e colaboradores, no artigo sobre clusters catiônicos, no qual correlacionam seus dados espectroscópicos, mudanças batocrômicas no espectro IR e deslocamentos químicos para campo baixo em NMR, com valores de transferência de carga e energias de interação calculadas por NBO. A alta correlação obtida apoia a existência das ligações de hidrogênio anti-eletrostáticas.<sup>15</sup> Changwei Wang e colaboradores, utilizando o block-localized wavefunction method (BLW), calcularam as componentes físicas envolvidas na formação da ligação de hidrogênio entre íons de mesma carga, apoiando a hipótese de H-ligações anti-eletrostáticas,<sup>16</sup> mesmo com a contribuição da componente polarização sendo mais significativa que a transferência de carga na formação da ligação na maior parte dos sistemas estudados.

A hipótese de Weinhold e Kein, no entanto, foi refutada por Frenking e Caramori,<sup>17</sup> os quais demonstram que o método computacional utilizado por Weinhold e Klein não é confiável, pois trata os átomos como cargas pontuais, desconsiderando totalmente os efeitos de formação de dipolos e quadrupolos entre as espécies X-H e Y. Usando metodologias computacionais adequadas, Frenking e Caramori mostram que a estabilização da ligação de hidrogênio está associada com uma substancial diminuição das repulsões Coulombianas causada pela atração do núcleo de Y pela carga eletrônica de X-H, a qual supera a repulsão elétron-elétron em X-H...Y, mostrando, portanto, que o caráter eletrostático está presente e contribui para a formação das LH, mesmo quando as espécies envolvidas nas LH apresentam mesma carga. Além de Frenking e Caramori, o uso do método

NBO para análise de interações intermoleculares também foi criticado por Anthony J. Stone,<sup>18</sup> o qual mostrou que a estimativa da CT é completamente afetada por um erro de superposição do conjunto de bases (BSSE); o qual é intrínseco do método NBO.

Atualmente, de acordo com as recomendação da IUPAC de 2011, uma ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou fragmento molecular X–H, onde X é mais eletronegativo que H, e um átomo ou grupo de átomos Y–Z, na mesma ou em outra molécula, quando há evidência de formação de ligação. Uma LH deve ser representada na forma X–H...Y–Z onde X–H é um doador de ligação de hidrogênio e Y–Z é um aceitador de ligação de hidrogênio.<sup>19</sup> Os resultados reportados por Frenking e Caramori<sup>17</sup> vão ao encontro das recomendações da IUPAC e mostram que a argumentação de Weinhold e Klein<sup>14</sup> para a modificação e revisão das definições de LH são totalmente desnecessárias .

### 3 Objetivos

#### 3.1 Objetivos Gerais

Elucidar e quantificar, por meio de metodologias de estrutura eletrônica molecular para decomposição de carga e energia ETS-NOCV, as contribuintes físicas na formação de ligações de hidrogênio (LH) entre os sistemas apresentados na Figura 1, bem como análises topológicas da densidade eletrônica QTAIM.

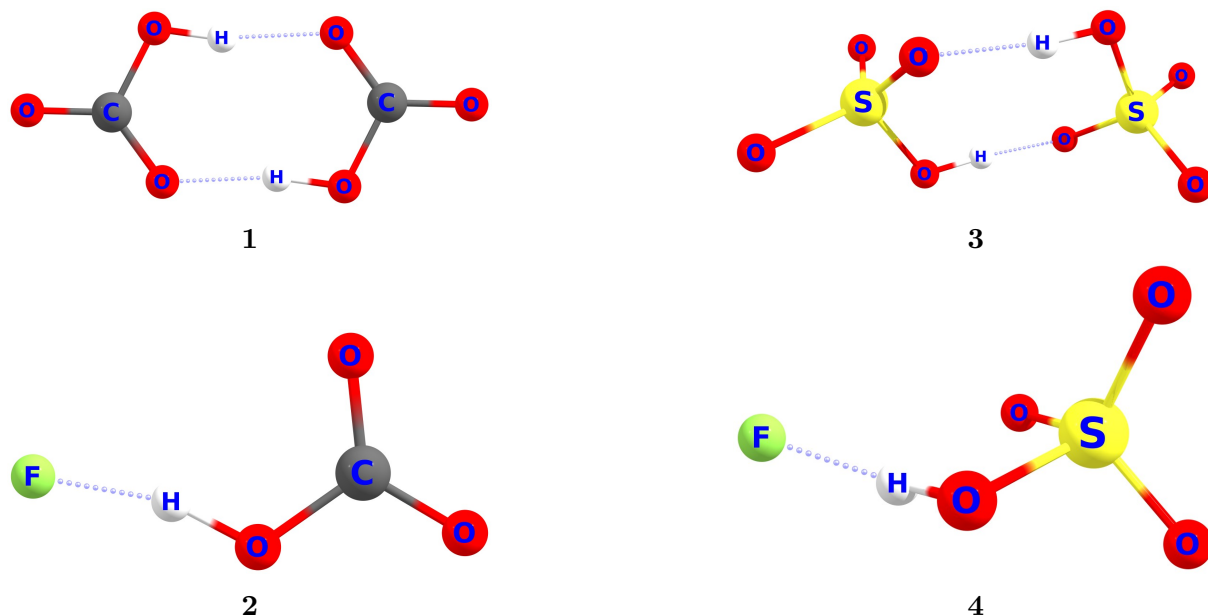


Figura 1: Estruturas dos íons interagentes  $[\text{CO}_3\text{H}]_2^{2-}$  (1),  $[\text{F} \cdots \text{HOCO}_2]^{2-}$  (2),  $[\text{SO}_4\text{H}]_2^{2-}$  (3),  $[\text{F} \cdots \text{SO}_4\text{H}]^{2-}$  (4).

#### 3.2 Objetivos Específicos

1. Determinar as geometrias dos íons e dos sistemas em estudo;
2. Determinar o grau das contribuições eletrostática, orbital, e dispersão na formação das ligações de hidrogênio entre os sistemas iônicos propostos;
3. Determinar a topologia de densidade eletrônica por meio da teoria quântica de átomos em moléculas.

## 4 Metodologia

As geometrias, tanto dos íons isolados quanto dos íons interagindo via ligações de hidrogênio, foram otimizadas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)<sup>20, 21</sup> empregando-se o software ORCA 4.0<sup>22</sup> em conjunto com as funções de base do tipo def2-TZVP,<sup>23</sup> a correção de dispersão de Grimme<sup>24</sup> e os funcionais de troca e correlação Becke88<sup>25</sup> e Perdew86<sup>26</sup> (BP86).

Para decomposição da energia de interação foi empregada a metodologia ETS-NOCV<sup>27</sup> realizada no pacote ADF<sup>28</sup> utilizando os mesmos funcionais das otimizações geométricas, a correção para dispersão de Grimme e funções de base do tipo STO TZVPP.<sup>29</sup> Análises topológicas de densidade eletrônica molecular foram realizadas por meio da teoria de átomos em moléculas, QTAIM,<sup>30</sup> empregando-se funções de onda obtidas com o modelo BP86/def2-TZVP.

### 4.1 ETS-NOCV

O ETS-NOCV é um método, baseado em DFT, que visa decompor a energia de interação em contribuintes com significado físico. Considerando a formação de uma molécula genérica  $AB$  a partir de dois fragmentos  $A^0$  e  $B^0$ , em seus estados fundamentais, a energia de interação é dada pela Eq. 1.

$$\Delta E_{Int} = E_{AB} - E_A^0 - E_B^0 \quad (1)$$

na qual  $E_{AB}$ ,  $E_A^0$  e  $E_B^0$  são as energias de  $AB$ ,  $A^0$  e  $B^0$ , respectivamente.

O esquema ETS decompõem a energia de interação em componentes físicas que representam diferentes etapas até a formação da molécula  $AB$  a partir dos fragmentos  $A^0$  e  $B^0$  de acordo com a Eq. 2.

$$\Delta E_{Int} = \Delta E_{Prep} + \Delta E_{Elstat} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{Orb} + \Delta E_{disp} \quad (2)$$

O primeiro termo, denominado energia de preparação  $\Delta E_{Prep}$  traduz o quanto as estruturas molecular e eletrônica dos fragmentos isolados, em seus estados eletrônicos fundamentais, precisam se distorcer ao adquirirem a geometria adequada para a formação do sistema interagente  $AB$ , também chamado de complexo interagente (Eq. 3). Esse termo é muito útil, ele geralmente é positivo, e quando for muito elevado significa que será pouco provável que o complexo interagente se forme, a menos que a energia de interação seja ainda mais estabilizadora e compense a preparação. Os fragmentos  $A$  e  $B$  quando preparados, ou seja, na geometria do complexo interagente possuem energia  $E_A$  e  $E_B$ , e quando isolados possuem energias  $E_A^0$  e  $E_B^0$ , de modo que  $\Delta E_{Prep}$  é obtida pela Eq. 3.

$$\Delta E_{Prep} = E_A + E_B - E_A^0 - E_B^0 \quad (3)$$

Outro ponto fundamental nesta análise de decomposição de energia é que a soma das energias de preparação,  $\Delta E_{Prep}$ , e de interação,  $\Delta E_{Int}$ , leva a uma observável física, a energia de dissociação de ligação, BDE, de acordo com a (Eq. 4), permitindo que se validem os resultados obtidos quando os valores experimentais de BDE estiverem disponíveis.

$$-BDE = \Delta E_{Prep} + \Delta E_{Int} \quad (4)$$

Escrevendo-se a função de onda do complexo interagente  $AB$  como o produto das funções de onda dos fragmentos preparados,  $\Psi_A \Psi_B$ , e a densidade eletrônica do complexo como a soma das densidades  $\rho_A$  e  $\rho_B$ , obtem-se as componentes eletrostáticas,  $\Delta E_{Elstat}$ , e de troca e correlação,  $\Delta E_{XC}^0$ , (Eqs. 5-7)

$$\Delta \tilde{E}^0 = \Delta E_{Elstat} + \Delta E_{XC}^0 \quad (5)$$

$$\Delta E_{Elstat} = \sum_{\substack{\nu \in A \\ \mu \in B}} \frac{Z_\nu Z_\mu}{R_{\nu\mu}} + \sum_{\mu \in A} \int \frac{\rho_B(r) Z_\mu}{|R_\mu - r|} dr + \sum_{\nu} \int \frac{\rho_A(r) Z_\nu}{|R_\nu - r|} dr + \int \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (6)$$

Os fragmentos  $A$  e  $B$ , na teoria KS, são representados por determinantes de Slater  $\Psi^A$  e  $\Psi^B$ ; onde  $\Psi^A$  é construída a partir dos orbitais de mono-eletrônicos ocupados do fragmento  $A$ ,  $\{\chi_j^A, j = 1, n_A\}$ , e  $\Psi^B$  pelo correspondente conjunto em  $B$ ,  $\{\chi_k^B, k = 1, n_B\}$ . Posteriormente, os orbitais ocupados que formam  $\Psi^A$  e  $\Psi^B$  formam o conjunto  $\{\chi_i = 1, n\}$ , onde  $n = n_A + n_B$ .

$$\Delta E_{XC}^0 = \sum_{\gamma}^{\alpha\beta} \sum_{\tau}^{\alpha\beta} \left\{ E_{XC}^{\gamma,\tau} \left[ (\rho_A^\gamma + \rho_B^\gamma); (\rho_A^\tau + \rho_B^\tau) \right] - E_{XC}^{\gamma,\tau} [\rho_A^\gamma; \rho_A^\tau] - E_{XC}^{\gamma,\tau} [\rho_B^\gamma; \rho_B^\tau] \right\} \quad (7)$$

A energia obtida pelo produto  $\Psi^A \Psi^B$  é igual a  $\tilde{E}^0 = E_A^0 + E_B^0 + \Delta E_{Prep} + \Delta E_{Elstat} + \Delta E_{XC}^0$ . No entanto, o produto  $\Psi^A \Psi^B$  não é antissimétrico em relação a troca de índices eletrônicos e, dessa forma, viola o princípio da exclusão de Pauli.

No terceiro passo, constrói-se uma nova função de onda,  $\Psi^0$  (Eq. 8) normalizada e antissimétrica, com energia correspondente  $E^0$

$$\Psi^0 = N \hat{A} \{ \Psi^A \Psi^B \} \quad (8)$$

A função de onda  $\Psi^0$  pode ser expressa por um único determinante de Slater na forma da Eq. 9.

$$\Psi^0 = |\lambda_1 \lambda_2, \dots, \lambda_i \lambda_j, \dots, \lambda_n| \quad (9)$$

na qual o conjunto  $\{\lambda_i; i = 1, n\}$ , formado a partir de uma ortogonalização de Löwdin do sistema  $\{\chi_i, i = 1, n\}$ , apresenta a forma da Eq. 10

$$\lambda_i = \sum_j S_{ij}^{-\frac{1}{2}} \chi_j \quad (10)$$

na qual  $S$  é a matriz das integrais de recobrimento para o conjunto  $\{\chi_i, i = 1, n\}$ .

A densidade correspondente à  $\Psi^0$  pode ser descrita na forma da Eq. 11

$$\rho^0 = \sum_i^n \lambda_i^* \lambda_i = \sum_i^n \sum_j^n S_{ij} \chi_i \chi_j = \sum_i^n \sum_j^n \Delta P_{ij}^{Pauli} \chi_i \chi_j + \rho^A + \rho^B \quad (11)$$

na qual  $\Delta P^{Pauli}$  é o termo que descreve a matriz densidade na base  $\{\chi_i, i = 1, n\}$  e representa a deformação da densidade de Pauli  $\Delta \rho^{Pauli} = \rho^0 - \rho^A - \rho^B$  promovida pela repulsão de elétrons de mesmo spin.

A diferença de energia  $\Delta \tilde{E}_{Pauli} = E^0 - \tilde{E}^0$  entre  $\Psi^0$  e  $\Psi^A \Psi^B$  pode ser expressa pela Eq. 12.

$$\Delta \tilde{E}_{Pauli} = E^0[\rho^0] - E^A[\rho^A] - E^B[\rho^B] = \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \Delta P_{ij}^{Pauli} F_{ij}[\rho_T^{Pauli}] \quad (12)$$

sendo  $\rho_T^{Pauli} = \frac{1}{2}\rho^0 - \frac{1}{2}\rho^A - \frac{1}{2}\rho^B$  e

$$F_{ij} = \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k^{nucleo} \frac{Z_k}{|r - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC} \right| \chi_j \right\rangle. \quad (13)$$

As energias  $\Delta \tilde{E}_{Pauli}$  e  $\Delta E_{XC}^0$  são agrupadas formando a terceira contribuinte da divisão da energia de interação,

$$\Delta E_{Pauli} = \Delta \tilde{E}_{Pauli} + \Delta E_{XC}^0 \quad (14)$$

O quarto termo da decomposição de energia, via ETS-NOCV, é o termo  $\Delta E_{Orb}$  que representa a interação entre os orbitais não ligantes de um fragmento e os orbitais anti-ligantes de outro fragmento, bem como a interação entre orbitais ocupados e virtuais em um mesmo fragmento (polarização intrafragmento). Esse termo é calculado a partir da variação de densidade eletrônica entre a função de onda final  $\Psi$ , com densidade  $\rho$ , e a função de onda obtida na etapa anterior,  $\Psi^0$  com densidade  $\rho^0$ , de acordo com a Eq. 15.

$$\Delta \rho^{Orb} = \rho - \rho^0 = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu}^N \Delta P_{\mu\nu}^{Orb} \lambda_{\mu} \lambda_{\nu} \quad (15)$$

Onde  $\Delta P_{\mu\nu}^{Orb}$  representa a matriz de deformação da densidade eletrônica e  $\lambda$  é o conjunto de spin-orbitais ortogonais dos fragmentos. Esse conjunto é gerado por uma orto-

gonalização de Löwdin dos orbitais ocupados e virtuais dos fragmentos seguido de uma ortogonalização de Schmidt dos orbitais virtuais em relação aos ocupados. A ortogonalização de Schmidt dos orbitais virtuais em relação aos ocupados garante que  $\rho^0$  seja representada por uma matriz diagonal.

Os NOCVs (orbitais naturais para valência química) podem ser construídos a partir da diagonalização da matriz de deformação da densidade eletrônica  $\Delta P_{\mu\nu}^{Orb}$  expressa em função do conjunto de spin-orbitais  $\lambda$ . Desse modo, os NOCVs satisfazem a Eq. 16.

$$\Delta P^{Orb} C_i = \nu_i C_i \quad (16)$$

Onde  $C_i$  é um vetor que contém coeficientes que expandem  $\Psi_i$  na base dos orbitais diagonalizados do fragmento,  $\lambda_j$ , como  $\Psi_i = \sum_j C_{ij} \lambda_j$ .

A deformação da densidade eletrônica ( $\Delta\rho^{Orb}$ ), em termos de NOCVs, pode ser representada como a soma de orbitais complementares ( $\Psi_{-k}$  e  $\Psi_k$ ) tendo autovalores de mesma magnitude e com sinais opostos, uma consequência de  $\lambda$  ser ortonormal e  $\Delta P$  ser diagonal. Os NOCVs complementares definem canais de transferência de carga eletrônica entre os fragmentos (Eq.17).

$$\Delta\rho^{Orb}(r) = \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} v_k \left[ -\Psi_{-k}^2(r) + \Psi_k^2(r) \right] = \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} \Delta\rho_k(r) \quad (17)$$

De um modo geral, a energia de interação orbital pode ser obtida pela diferença entre a energias da função de onda final e energia da função de onda obtida na etapa anterior, de modo que:

$$\Delta E_{Orb} = E[\rho] - E[\rho^0] \quad (18)$$

A expansão do termo  $E[\rho] = E[\rho^0 + \Delta\rho^{Orb}]$ , bem como de  $E[\rho]$  a partir da densidade  $\rho^{TS} = \frac{1}{2}\rho + \frac{1}{2}\rho^0$  no estado de transição entre  $\rho$  e  $\rho^0$ , permite expressar  $\Delta E_{Orb}$  na forma da Eq. 19.

$$\Delta E_{Orb} = \sum_{\nu}^N \sum_{\mu}^N \Delta P_{\mu\nu}^{Orb} F_{\mu\nu}^{TS} = Tr(\Delta P^{Orb} F^{TS}) \quad (19)$$

Aqui  $\Delta P_{\mu\nu}^{Orb}$  está em termos dos orbitais ortogonalizados de Löwdin e  $F_{\mu\nu}^{TS}$  é um elemento matricial similar ao apresentado na Eq. 13 com  $\rho = \rho^{TS}$  e  $\chi$  substituído por  $\lambda$ .

A (Eq. 16) relaciona os NOCVs ( $\Psi_i$ ) com o conjunto  $\lambda$  por meio de uma operação unitária, de modo que se pode escrever a Eq. 19 na forma de NOCVs (Eq.21).

$$\Delta E_{Orb} = Tr(\Delta P^{Orb} F^{TS}) = Tr(C^+ \Delta P^{Orb} C C^+ F^{TS} C) \quad (20)$$

$$= \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} v_k \left[ -F_{-k,-k}^{TS} + F_{k,k}^{TS} \right] = \sum_{k=1}^{\frac{N}{2}} \Delta E_k^{Orb} \quad (21)$$

Aqui  $C$  diagonaliza  $\Delta P^{TS}$ ;  $F_{-k,-k}^{TS}$  e  $F_{k,k}^{TS}$  são matrizes diagonais do tipo apresentado na Eq. 13 com  $\rho = \rho^{TS}$  e  $\chi$  substituído por  $\Psi_{-k}$  e  $\Psi_k$ , respectivamente.

Portanto, para cada par de NOVC representando um canal de transferência de densidade eletrônica  $\Delta\rho_k$ , pode-se definir  $\Delta\rho_k$  e obter sua contribuição  $\Delta E_k^{Orb}$  para a formação da ligação.

Quando correções de dispersão do tipo pair-wise são levadas em conta no funcional empregado, então na decomposição obtêm-se também na decomposição o termo da contribuição de dispersão  $\Delta E_{disp}$ .

## 4.2 Análise Topológica de Densidade Eletrônica via QTAIM

A teoria QTAIM, desenvolvida por Richard Bader, se baseia em observáveis físicas como a densidade eletrônica  $\rho(r)$  e a densidade de energia para descrever propriedades moleculares a partir da análise dos elementos da topologia da densidade eletrônica molecular, tais como caminhos de ligação, superfícies interatômicas, pontos críticos de ligação, anel, gaiola, dentre outros.

A topologia da densidade eletrônica é dominada pela força atrativa do núcleo gerando o característico máximo local no núcleo dos átomos das moléculas. Uma consequência da dominância do máximo nuclear é a associação de um átomo com uma região do espaço onde seus limites são determinados pela influência dos núcleos vizinhos sobre os elétrons.

Um ponto crítico (CP) na densidade eletrônica é um ponto no espaço onde o gradiente da densidade eletrônica é igual a zero<sup>30</sup>

$$\nabla\rho(r) = \mathbf{i}\frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j}\frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k}\frac{d\rho}{dz} = \vec{0} \quad (22)$$

onde o vetor zero significa que cada derivada deve ser igual a zero, não simplesmente sua soma.

Pode-se distinguir os pontos críticos em máximos locais, mínimos locais ou pontos de sela considerando a segunda derivada de  $\rho(r)$ . As nove segundas derivadas possíveis para  $\rho(r)$  compõem uma matriz chamada Hessiana ( $\mathbf{A}$ ) que, quando analisada no ponto crítico ( $r_c$ ), pode ser descrita de acordo com a (Eq. 23)

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2\rho}{\delta x^2} & \frac{\delta^2\rho}{\delta x\delta y} & \frac{\delta^2\rho}{\delta x\delta z} \\ \frac{\delta^2\rho}{\delta y\delta x} & \frac{\delta^2\rho}{\delta y^2} & \frac{\delta^2\rho}{\delta y\delta z} \\ \frac{\delta^2\rho}{\delta z\delta x} & \frac{\delta^2\rho}{\delta z\delta y} & \frac{\delta^2\rho}{\delta z^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} \quad (23)$$

Por ser real e simétrica, a matriz Hessiana pode ser diagonalizada por meio de uma



transformação unitária gerando uma nova matriz  $\Lambda$ ; dessa forma

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\delta^2 \rho}{\delta x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\delta^2 \rho}{\delta y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2 \rho}{\delta z^2} \end{pmatrix}_{r=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (24)$$

na qual  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  são as curvaturas da densidade eletrônica em relação aos eixos principais. A soma dos autovalores da Hessiana fornece o laplaciano da densidade eletrônica  $\nabla^2 \rho(r)$ , o qual representa os acúmulos ( $\nabla^2 \rho(r) < 0$ ) e depleções locais de densidade ( $\nabla^2 \rho(r) > 0$ ).

Os pontos críticos são classificados por seu rank ( $\omega$ ) e sua assinatura ( $\sigma$ ).<sup>30</sup> O  $\omega$  é o número de curvaturas não nulas no ponto crítico; um ponto crítico com  $\omega < 3$  é instável e desaparece sob pequenas perturbações da densidade causadas pela movimentação dos núcleos. A assinatura ( $\sigma$ ) é a soma algébrica do sinal das curvaturas, ou seja, cada uma das três curvaturas contribui  $\pm 1$  dependendo se é uma curvatura positiva ou negativa. Desse modo, existem quatro tipos distintos de pontos críticos, sendo eles:

- (3, -3) Três curvaturas negativas, caracterizando um ponto crítico de núcleo (NCP);
- (3, -1) Duas curvaturas negativas, caracterizando um ponto crítico de ligação (BCP);
- (3, +1) Duas curvaturas positivas, caracterizando um ponto crítico de anel (RCP);
- (3, +3) Três curvaturas positivas, caracterizando um ponto crítico de gaiola (CCP).

Topologicamente, átomos são regiões mononucleares do espaço,  $\Omega$ , unidas por uma superfície de fluxo nulo do gradiente de densidade eletrônica,<sup>30</sup> ou seja, a superfície não é atravessada por nenhum vetor gradiente  $[\nabla \rho(r)]$  em nenhum ponto, satisfazendo a Eq. 25.

$$\nabla \rho(r) \times n(r) = 0 \quad (25)$$

para todo  $\mathbf{r}$  pertencente à superfície  $S(\Omega)$

As superfícies de fluxo zero determinam as bacias atômicas dos átomos nas moléculas. Um átomo em uma molécula é definido, portanto, como a união do núcleo e sua respectiva bacia. Cada bacia é ligada por uma ou mais superfícies de potencial nulo, sendo que essa pode ocorrer no infinito. A Figura 2<sup>31</sup> representa a densidade eletrônica e o gradiente de densidade para a molécula  $\text{BF}_3$ , indicando os pontos críticos de ligação e as superfícies de potencial nulo entre os átomos ligados.

A presença de uma superfície de fluxo zero entre os átomos é acompanhada de uma característica topológica onde há, no espaço real, uma linha de máxima densidade local ligando os átomos nas moléculas, conhecida como caminho de ligação. O ponto com menor densidade eletrônica sobre o caminho de ligação indica o BCP, que deve estar localizado sobre a superfície de fluxo nulo.

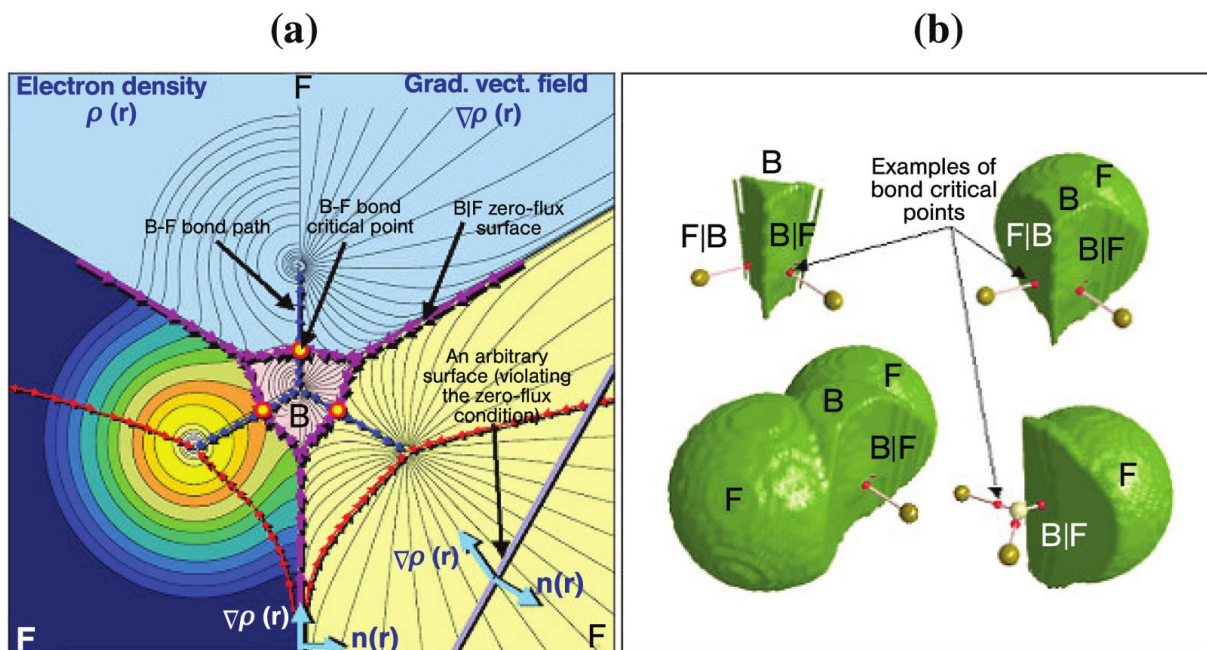


Figura 2: (a) representação da densidade eletrônica (esquerda) e do gradiente da densidade (direita); (b) representação tridimensional das bacias de cada átomo que forma a molécula  $\text{BF}_3$ . Imagem reproduzida da ref. 31 com autorização da editora Wiley-VCH.

A partição do espaço molecular em bacias atômicas permite a partição das propriedades eletrônicas em contribuições atômicas. O valor obtido pela média de um operador aplicado sobre todo o espaço é simplesmente a soma dos valores obtidos pela média do operador aplicado sobre todos os átomos da molécula, de modo que obedecem às Eq. 26-27.

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{molécula}} = \sum_i^{\text{all}} \left( N \int_{\Omega_i} \left\{ \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] d\tau' \right\} dr \right) \quad (26)$$

$$= \sum_i^{\text{all}} \left( \int_{\Omega_i} \rho_0 dr \right) = \sum_i^{\text{all}} O(\Omega_i) \quad (27)$$

A Eq. 27 implica que qualquer propriedade molecular que possa ser expressa em termos de uma correspondente densidade no espaço  $\rho(r)$  pode ser escrita como a soma das contribuições atômicas obtidas pela média do operador adequado sobre o volume do átomo.

As interações químicas de ligação, coletivamente conhecidas como propriedades de ligação, são caracterizadas e classificadas de acordo com as propriedades dos elétrons e da densidades de energia nos BCPs. São propriedades de ligação a ordem de ligação, o raio de ligação e distância do caminho de ligação, o Laplaciano da densidade eletrônica no BCP ( $\nabla^2 \rho_b$ ) e a elipticidade da densidade eletrônica.

A ordem de ligação (BO), representa a força da ligação, e é reflexo direto da densidade eletrônica no BCP( $\rho_b$ ):

$$BO = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (28)$$

onde A e B são constantes que dependem da natureza dos átomos ligados. Em geral, ligações covalentes apresentam  $\rho_b = 0.20$  au, enquanto que para interações de camada fechada (iônica, van der Waals, ligações H–H, entre outras)  $\rho_b < 0.1$  au

O laplaciano da densidade eletrônica no BCP ( $\nabla^2 \rho_b$ ) é a soma das três curvaturas da densidade eletrônica no ponto crítico de ligação, sendo duas perpendiculares ao caminho de ligação,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  de curvatura negativa, ou seja, máximos de densidade enquanto que  $\lambda_3$ , ao longo do caminho de ligação é um mínimo de densidade, possuindo sinal positivo. Geralmente, em ligações covalentes, tem-se  $\nabla^2 \rho_b < 0$ ; enquanto que em ligações de camada fechada (ligações iônicas, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals) tem-se  $\nabla_b^2 > 0$ .<sup>30</sup>

As densidades de energia (potencial, cinética e total) são utilizadas para resumir o mecanismo de interação da ligação. A densidade de energia potencial  $V(r)$ , também chamada de campo virial, é a média do potencial sentido por um elétron em um sistema de várias partículas. O campo virial em qualquer ponto tem sinal negativo e sua integral sobre todo o espaço resulta na energia potencial total da molécula. A densidade de energia total  $H(r)$  é dada pela Eq. 29.

$$H(r) = G(r) + V(r) \quad (29)$$

sendo  $G(r)$ , o gradiente da densidade de energia cinética, expresso por:

$$G(r) = \frac{\hbar}{2m} N \int d\tau' \nabla \Psi^* \nabla \Psi \quad (30)$$

onde  $\Psi$  é uma função de onda antissimétrica de vários elétrons.

A densidade de energia total gera a energia eletrônica total quando integrada sobre todo o espaço. Quando aplicada no BCP,  $H(b)$  é negativa para interações com significativo compartilhamento de elétrons e sua magnitude reflete o grau de covalência da ligação.<sup>31</sup>

Assim como as propriedades de ligação, a partir da teoria QTAIM, obtém-se também a média das propriedades atômicas, calculadas a partir da Eq. 31.

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_\Omega = \frac{N}{2} \int_\Omega dr \int d\tau' [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] \quad (31)$$

onde  $\hat{O}$  é um operador de um-elétron ou a soma de operadores de um-elétron. São propriedades atômicas a carga e população eletrônica, volume atômico, energia cinética, energia atômica total, polarização atômica dipolar e quadripolar.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Geometrias Moleculares

As geometrias, tanto dos íons isolados quanto dos sistemas em estudo, otimizadas com nível de teoria BP86-D3/def2-TZVP, convergiram para o mínimo de energia e são apresentadas na Figura 3.

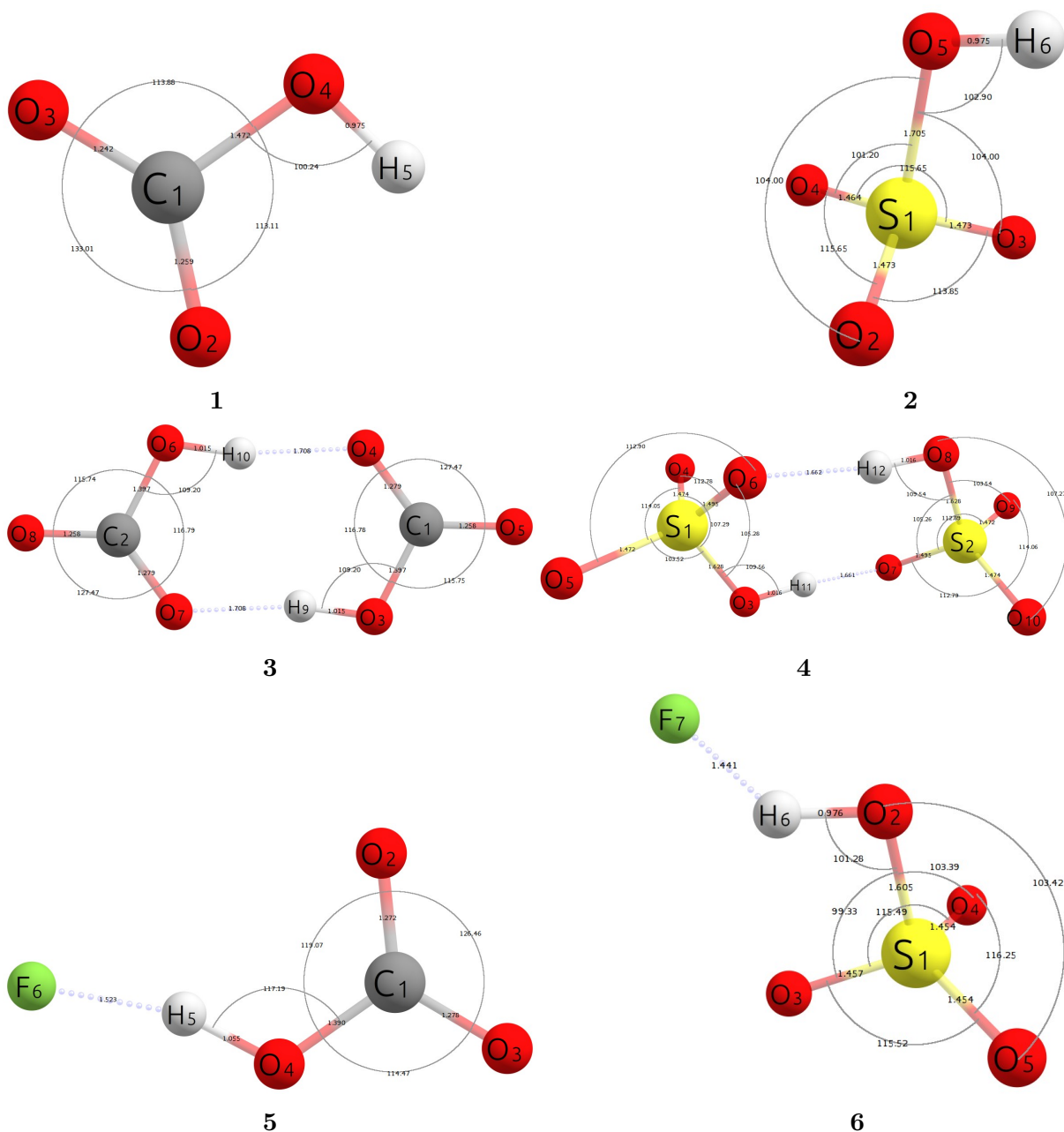


Figura 3: Estruturas dos fragmentos e íons interagentes  $[\text{CO}_3\text{H}]^-$  (1),  $[\text{SO}_4\text{H}]^-$  (2),  $[\text{CO}_3\text{H}]_2^{2-}$  (3),  $[\text{SO}_4\text{H}]_2^{2-}$  (4),  $[\text{F} \cdots \text{HOCO}_2]^{2-}$  (5),  $[\text{F} \cdots \text{SO}_4\text{H}]^{2-}$  (6). Os valores das distâncias e ângulos de ligações são dados em Å e graus.

Apesar de não existirem dados cristalográficos disponíveis para comparação das geometrias obtidas para os sistemas em estudo, em comparação com geometrias obtidas

na base de dados CCCBDB<sup>32</sup> os resultados são bastante satisfatórios, com erro relativo menor que 3% para as distâncias e ângulos de ligação (Tabela 1 e Tabela 2) demonstrando a consistência das geometrias obtidas, validando seu uso nas análises realizadas posteriormente.

Tabela 1: Comparação dos valores da literatura vs. valores obtidos para distâncias e ângulos de ligação do fragmento bissulfato

	Database (B3LYP/TZVP)	BP86-D3/def2-TZVP	Erro (%)
S-O(4)	1.481	1.464	1.148
S-O(2)	1.491	1.473	1.207
S-O(3)	1.491	1.473	1.207
S-O(5)	1.722	1.705	0.987
O(5)-H	0.966	0.975	0.932
S-Ô(5)-H	102.68	102.90	0.214
O(4)-Ŝ-O(5)	101.58	101.20	0.374
O(3)-Ŝ-O(5)	103.71	104.00	0.279
O(2)-Ŝ-O(5)	103.70	104.00	0.289
O(3)-Ŝ-O(4)	115.76	115.65	0.095
O(2)-Ŝ-O(3)	113.78	113.85	0.0615
O(2)-Ŝ-O(4)	115.76	115.65	0.095

Tabela 2: Comparação dos valores da literatura vs. valores obtidos para distâncias e ângulos de ligação do fragmento bicarbonato (distâncias em Å e ângulos em graus)

	Database (PBE/def2-TZVPP)	BP86-D3/def2-TZVP	Erro (%)
C-O(2)	1.259	1.259	0.000
C-O(3)	1.243	1.242	0.080
C-O(4)	1.441	1.472	2.151
O(4)-H	0.969	0.975	0.619
O(2)-Ĉ-O(3)	131.72	133.01	0.99
O(3)-Ĉ-O(4)	114.21	113.88	0.29
O(2)-Ĉ-O(4)	114.07	113.11	0.84
C-Ô(4)-H	102.40	100.24	2.11

As diferenças nos valores obtidos em relação aos da base de dados refere-se à diferença nos métodos computacionais utilizados. É importante notar que existem diferenças entre as geometrias calculadas e as geometrias reais dos compostos, visto que aquelas são calculadas no vácuo, sem a interação de solventes ou pressão externa.

A partir da comparação das geometrias dos íons isolados em relação à geometria dos íons interagindo via LH pode-se perceber uma alteração significativa nos parâmetros estruturais dos fragmentos, gerando um aumento do ângulo C- $\hat{O}$ -H de 100.24°, no fragmento **1**, para 109.20° no sistema **3** e 117,19° no sistema **5**. Para os sistemas formados a partir do fragmento **2** percebe-se uma alteração do ângulo S- $\hat{O}$ -H de 102.90° para 109.54° no sistema **4** e 168.80° no sistema **6**. O aumento desses valores de ângulo de ligação é necessário para que ocorra a LH, pois esse tipo de interação se intensifica com a linearização dos sistemas interagentes.

Além das distorções angulares, alterações nos valores de distância de ligação dos fragmentos ligados foram observadas, como o alongamento das ligações doadoras de LH, O-H nos sistemas **3**, **4**, **5** e **6**; e o encurtamento das ligações referentes aos aceitadores de LH C-O, nos sistemas **3** e **5**, e S-O nos sistemas **4** e **6**. As mudanças de geometria necessárias para formação dos sistemas interagentes é expressa pelo termo energia de preparação ( $\Delta E_{Prep}$ , Eq. 3), ou seja, os sistemas com maior distorção em relação aos fragmentos isolados **1** e **2** apresentarão maior energia de preparação, sendo formadas apenas se a energia de interação superar a energia necessária para distorcer os fragmentos isolados. Desse modo, espera-se que os sistemas envolvendo o ânion fluoreto (**5** e **6**) apresentem os maiores valores de  $\Delta E_{Prep}$  dentre os sistemas estudados.

## 5.2 ETS-NOCV

As análises de decomposição de carga e energia, ETS-NOCV, foram realizadas para os sistemas no estado de equilíbrio (ES), no estado A com a LH 0.3Å maior que o ES no sistema B com a LH 0.3Å menor que o ES a fim de identificar as componentes responsáveis pela formação desse tipo de ligação. Os resultados de decomposição de carga e energia obtidos, para o sistema **3**, são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

As Tabelas B1, B2, B3, B4, B5 e B6 contém os resultados de decomposição de carga e energia para os sistemas **4**, **5** e **6** e são apresentadas no apêndice B.

Tabela 3: Decomposição de carga e energia, ETS-NOCV, para o sistema **3**. Todos os valores de distância e energia são expressos em Å e kcal.mol<sup>-1</sup>

	<i>A</i>	<i>ES</i>	$\Delta\Delta E$	<i>B</i>	$\Delta\Delta E$
	$R_{O-H} = 2.01$	$R_{O-H} = 1.71$	$(ES - A)$	$R_{O-H} = 1.41$	$(B - A)$
$\Delta E_{El}$	41.77	26.57	-15.20	-9.99	-51.76
$\Delta E_{Orb}$	-13.09	-27.61	-14.52	-71.11	-58.02
$\Delta E_{Pauli}$	15.24	40.31	25.07	107.33	92.09
$\Delta E_{Disp}$	-1.88	-2.27	-0,39	-2.58	-0.70
$\Delta E_{Int}$	42.05	37.01	-5.04	23.65	-18.39
$\Delta E_{Prep}$	3.64	7.38	3.74	23.28	19.64
$\Delta E_{tot}$	45.69	44.39	-1.30	46.93	1.25

Tabela 4: Decomposição das cargas atômicas de Voronoi para o sistema **3**. Todos os valores de carga apresentados em e (elétron)

	ES	ISOLADO	$\Delta(ES - ISOLADO)$
C(1)	0.591	0.586	0.005
O(4)	-0.480	-0.657	<b>0.177</b>
O(5)	-0.663	-0.622	-0.001
O(3)	0.062	0.102	<b>-0.040</b>
H(9)	-0.510	-0.410	-0.100
C(2)	0.588	0.586	0.002
O(7)	-0.477	-0.657	<b>0.180</b>
O(8)	0.062	0.102	-0.040
O(6)	-0.663	-0.622	<b>-0.041</b>
H(10)	-0.510	-0.410	-0.100

Conforme se aproximam os fragmentos de A até ES, percebe-se uma estabilização dos termos  $\Delta E_{El} = -15.20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ,  $\Delta E_{Orb} = -14.52 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $\Delta E_{Disp} = 0.39 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

O primeiro termo ( $\Delta E_{El}$ ) refere-se à estabilização gerada pela atração eletrostática do núcleo de um fragmento pela densidade eletrônica do outro, e vice versa, que, conforme se aproximam os fragmentos, aumenta sua influência sobre a formação da ligação, diminuindo a desestabilização gerada pelas repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo; enquanto o termo  $\Delta E_{Disp}$  provem da correção de Grimme para a energia de dispersão, e é originada por interações fracas de wan der Waals (dispersão de London).

A estabilização do termo  $\Delta E_{Orb}$  ocorre devido a maior sobreposição do orbital não ligante (pares isolados) do aceitador de LH com o orbital  $\sigma^*$  do doador de LH. A maior sobreposição orbital, no entanto, acarreta em um aumento no termo repulsivo de Pauli ( $\Delta E_{Pauli}$ ), visto que a sobreposição entre elétron de mesmo spin de ambos os fragmentos aumenta.

Dessa forma, pode-se perceber a influência da componente eletrostática para a formação desse tipo de ligação, visto que o aumento do termo  $\Delta E_{Orb}$  acarreta, necessariamente, em um aumento da repulsão entre elétrons de mesmo spin ( $\Delta E_{Pauli}$ ).

A partir do valor de  $\Delta\Delta E_{tot}$ , percebe-se uma estabilização da energia quando se parte de A para o ES ( $\Delta\Delta E_{tot} = -1.30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), enquanto que a diferença entre A e B não é favorável ( $\Delta\Delta E_{tot} = 1.25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Mesmo esse sistema possuindo a maior estabilização de interação ( $\Delta\Delta E_{int} = -18.40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), a alta energia de preparação necessária para distorcer os fragmentos isolados até a geometria de interação ( $\Delta\Delta E_{Prep} = 19.64 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) impede que esse sistema se forme, confirmando assim o estado de equilíbrio com distância da LH de  $1.71\text{\AA}$  para o sistema **3**.

As maiores estabilizações obtidas foram para os sistemas **4** e **6**,  $\Delta\Delta E_{tot} = -1.70 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $\Delta\Delta E_{tot} = -1.65 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , respectivamente, devido a maior capacidade de polarização do bissulfato, fato evidenciado na Tabela B5; a Tabela 4, bem como as tabelas B3, B4 e B5, mostram as cargas atômicas de Voronoi em cada sistema, juntamente com a variação de carga do estado de equilíbrio em relação aos fragmentos isolados. Percebe-se a maior transferência de carga nos sistemas **4** e **6**, onde há participação do fragmento bissulfato. Pode-se perceber que os átomos que participam diretamente da LH são mais influenciados pela mudança de carga, sendo que o doador de LH tende a ficar carregado mais negativamente, pois estabiliza cineticamente a carga eletrônica recebida do aceitador de LH, que fica carregado mais positivamente; dessa forma se explica as maiores estabilizações obtidas pelos sistemas envolvendo o ânion bissulfato, visto que esse é maior, e mais polarizável, que o bicarbonato, estabilizando mais a carga pela diminuição da energia cinética dos elétrons, fato evidenciado pelas magnitudes dos valores obtidos nas tabelas B6 e B5 em relação às tabelas 4 e B4. O átomo de hidrogênio envolvido nesse tipo de interação não sofre variação significativa da carga atômica, visto que seu núcleo é demasiado pequeno para estabilizar cargas.



O sistema **5** apresenta a menor estabilização dentre os sistemas estudados ( $\Delta\Delta E_{tot} = -0.76 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Devido à menor polarização dos fragmentos bicarbonato e fluoreto, a estabilização gerada pelo termo  $\Delta E_{El}$  não é muito pronunciada pois a repulsão entre as densidades eletrônicas desses fragmentos é mais intensa do que aquela gerada por sistemas mais polarizáveis, resultando ainda em uma maior energia de preparação, como previsto na seção 5.1.

### 5.3 Topologia QTAIM

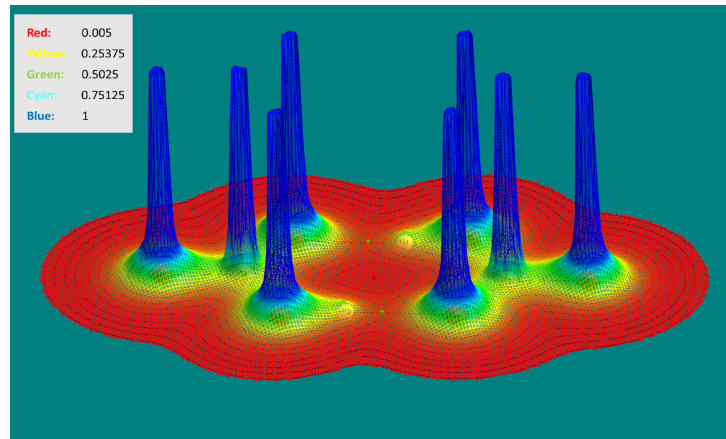
Dos cálculos realizados utilizando a teoria QTAIM obteve-se resultados, no BCP, de densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), laplaciano da densidade eletrônica ( $\nabla^2\rho_b$ ) e densidade de energia ( $H_b$ ) a fim de identificar o caráter das ligações de hidrogênio entre íons de mesma carga. Os resultados mencionados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 5: Dados obtidos para cálculos via QTAIM. São apresentados valores médios para os sistemas bicarbonato e bissulfato, visto que esses apresentam duas ligações de hidrogênio. Todos os valores são apresentados em unidades atômicas (u.a)

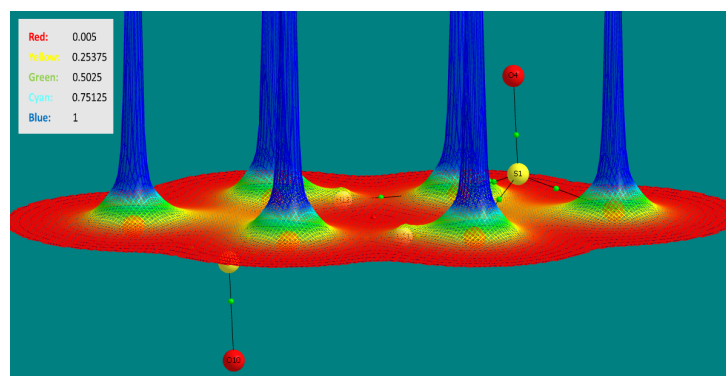
Sistema	$\rho_b$	$\nabla^2\rho_b$	$H_b$
<b>3</b>	0.047365	0.10262	-0.0094
<b>5</b>	0.067526	0.128999	-0.0223
<b>4</b>	0.050116	0.111966	-0.0107
<b>6</b>	0.183994	-0.431662	-0.2096

Tendo em vista que ligações covalentes caracterizam-se por possuir  $\rho_b > 0$ ,  $\nabla^2\rho_b < 0$  e  $H_b < 0$ , nota-se que o sistema **6** apresenta o maior grau de covalência dentre os sistemas estudados devido a grande transferência de carga eletrônica ( $\Delta E_{Orb} = -86.02 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , bastante estabilizada pela alta polarizabilidade do fragmento bissulfato (Tabela B5), explicando assim o maior caráter covalente dessa ligação, evidenciado por seu valor de  $H_b = -0.2096$ . Percebe-se, também, que o efeito doador de densidade eletrônica do átomo de flúor na formação de uma LH mais covalente é mais significativo do que a estabilização por polarizabilidade, pois o sistema **5** apresenta maior caráter covalente que o sistema **4**, o qual é significativamente mais polarizável.

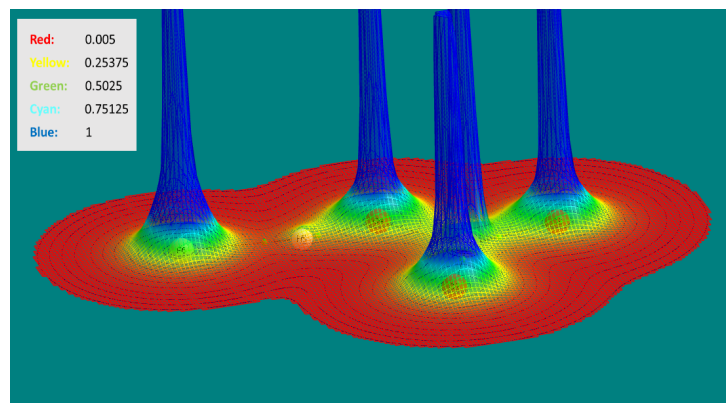
Os resultados mostrados acima podem ser visualizados pelas topologias de densidade eletrônica e topologias do laplaciano da densidade eletrônica (Figuras 5 e 4).



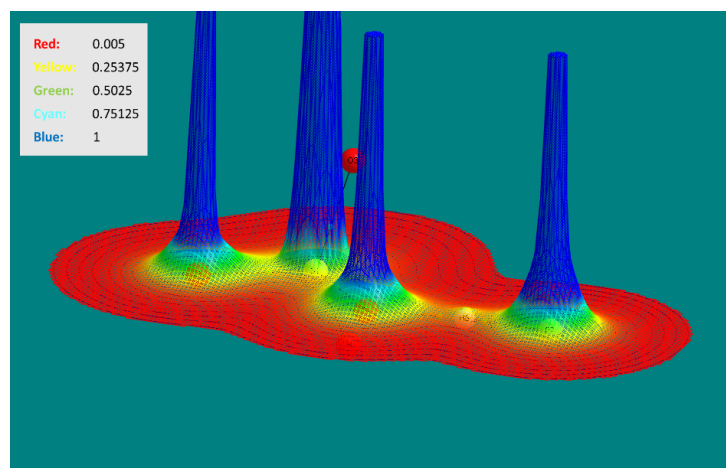
3



4

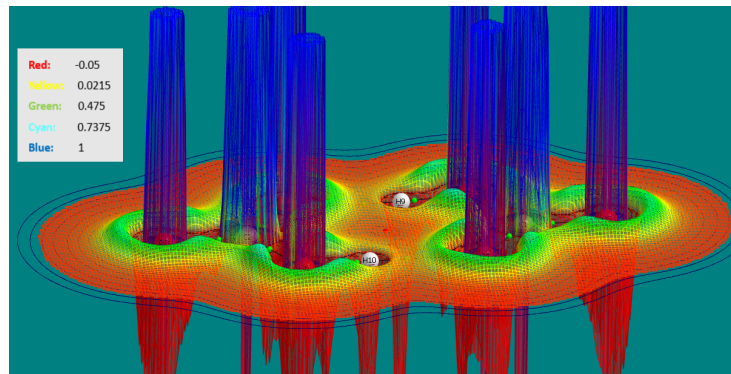


5

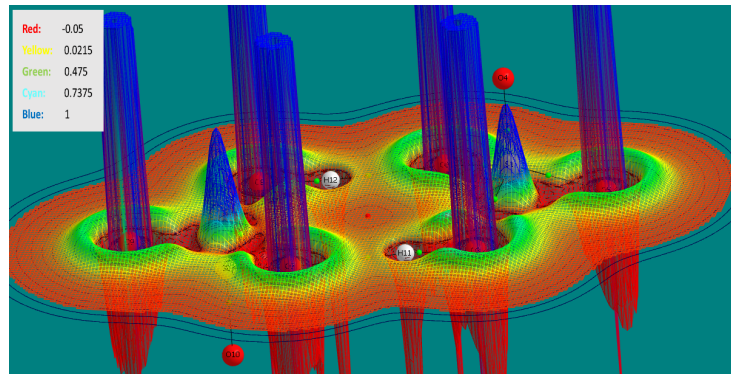


6

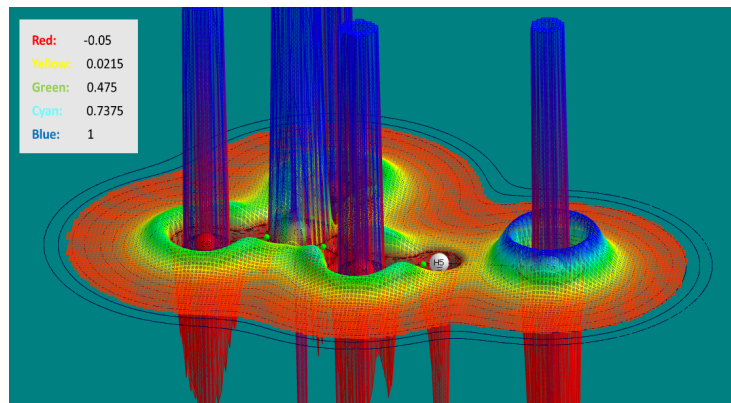
Figura 4: Topologia da  $\rho$  para os sistemas 3, 4, 5 e 6.



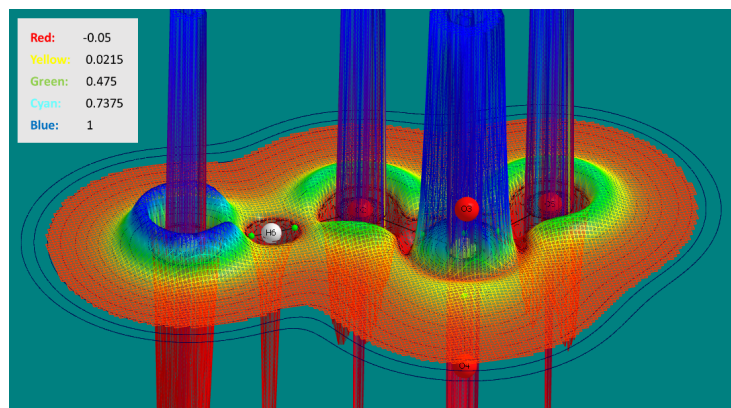
3



4



5



6

Figura 5: Topologia do  $\nabla^2 \rho$  para os sistemas 3, 4, 5 e 6.

## 6 Conclusões

Como observado nos resultados obtidos pela metodologia ETS-NOCV, a aproximação dos fragmentos a partir de B, até ES, promove uma estabilização da contribuinte orbital, devido à maior sobreposição entre o orbital não ligantes do acceptor de LH e o orbital sigma antiligante do doador de LH; no entanto, a aproximação dos orbitais que estabilizam a LH, resulta também em uma maior contribuição do termo de Pauli, essencialmente repulsivo. Desse modo, a estabilização gerada pela atração do núcleo de um fragmento pela densidade eletrônica do outro, e vice versa, responsável pela estabilização da contribuinte eletrostática, é necessário e fundamental na formação da LH em sistemas compostos por íons de mesma carga.

Os elevados valores de energia total obtidos para os sistemas em equilíbrio evidenciam a instabilidade desses sistemas, caracterizando-os como estados metaestáveis, mantendo-se unidos somente em situações extremas de baixas temperaturas e pressões.

É possível, também, concluir que a natureza da LH entre íons de mesma carga se altera de acordo com os ânions envolvidos na ligação, onde sistemas mais polarizáveis têm maior capacidade de acomodação da carga recebida pelo aceitador de LH, aumentando a transferência de carga entre os fragmentos, aumentando o caráter covalente da ligação.

A partir dos dados obtidos pela análise topológica da densidade eletrônica dos sistemas estudados pode-se afirmar que as ligações de hidrogênio, ao menos entre íons de mesma carga, apresenta pouco caráter covalente, com exceção do sistema **6**, que apresenta maior caráter covalente devido a alta estabilização cinética da carga recebida pelo fragmento bissulfato, favorecendo a transferência orbital entre os fragmentos.

De modo geral, os resultados contrariam a definição proposta por Weinhold e Klein,<sup>14</sup> corroborando com os resultados obtidos por Frenking e Caramori.<sup>17</sup>

## 7 Referências

- [1] Van Doren, J. B. *Journal of Chemical Education* **1967**, *44*, A82.
- [2] Pauling, L. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, 3rd ed.; Cornell Univ. Press: Ithaca, New York, 2000; OCLC: 254319939.
- [3] McClellan, A. L.; Pimentel, G. C. *WH Freeman and Co., San Francisco* **1960**,
- [4] Coulson, C. *Hydrogen Bonding*; Elsevier, 1959; pp 339–360.
- [5] Lennard-Jones, J.; Pople, J. A. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1951**, *205*, 155–162.
- [6] Morokuma, K. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [7] Morokuma, K. *Accounts of Chemical Research* **1977**, *10*, 294–300.
- [8] Kitaura, K.; Morokuma, K. *International Journal of Quantum Chemistry* **1976**, *10*, 325–340.
- [9] Umeyama, H.; Morokuma, K. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 1316–1332.
- [10] Foster, J. P.; Weinhold, F. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 7211–7218.
- [11] Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735–746.
- [12] Glendening, E. D.; Streitwieser, A. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 2900–2909.
- [13] Ziegler, T.; Rauk, A. *Theoretica Chimica Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [14] Weinhold, F.; Klein, R. A. *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 11396–11399.
- [15] Ludwig, R.; Niemann, T.; Stange, P.; Strate, A. *ChemPhysChem* **2018**,
- [16] Wang, C.; Fu, Y.; Zhang, L.; Danovich, D.; Shaik, S.; Mo, Y. *Journal of Computational Chemistry* **2018**, *39*, 481–487.
- [17] Frenking, G.; Caramori, G. F. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 2596–2599.
- [18] Stone, A. J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121*, 1531–1534.

- [19] Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 1637–1641.
- [20] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.
- [21] Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [22] Neese, F. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73–78.
- [23] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297.
- [24] Grimme, S. *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [25] Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [26] Perdew, J. P. *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [27] Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 962–975.
- [28] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 931–967.
- [29] Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [30] Bader, R. F. W. *Atoms in molecules: a quantum theory*; The International series of monographs on chemistry 22; Clarendon Press ; Oxford University Press: Oxford [England] : New York, 1994.
- [31] Matta, C. F.; Boyd, R. J. In *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Matta, C. F., Boyd, R. J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007; pp 1–34.
- [32] Johnson, R. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database 101. 2002; <http://cccbdb.nist.gov/>, type: dataset.

# I APÊNDICE

## Apêndice A - Princípios da Teoria DFT

A otimização geométrica, tanto dos íons isolados quanto dos sistemas interagindo via LH, foi realizada no pacote de programas ORCA 4.0, utilizando-se funções de base def2-TZVP e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

A DFT, desenvolvida na década de 1960 por Hohenberg, Kohn e Sham, é uma teoria baseada, como o próprio nome sugere, em um funcional da densidade eletrônica, sendo um funcional uma função que depende de outra função (nesse caso a densidade eletrônica). Segundo essa teoria, os elétrons interagem entre si e com um potencial externo; esse potencial, em moléculas, é a atração exercida pelo núcleo da molécula.

A DFT tem como primeiro teorema, o teorema da existência, o qual tem a finalidade de estabelecer uma relação entre a densidade eletrônica e energia, onde a densidade eletrônica é empregada na construção do operador Hamiltoniano adequado, o qual gera a função de onda que representa o sistema.

O teorema do variacional (Eq. 32), segundo teorema da DFT, afirma que a energia calculada a partir de uma densidade eletrônica "chute" será sempre maior ou igual à energia do estado fundamental,

$$\langle \Psi_{chute} | H_{chute} | \Psi_{chute} \rangle = E_{chute} \geq E_0 \quad (32)$$

O real avanço nessa teoria ocorreu em 1965, quando Kohn e Sham perceberam que os sistemas seriam mais facilmente analisados empregando-se o hamiltoniano em sistemas eletrônicos não interagentes. Esse operador pode ser expresso como a soma de operadores de um-elétron, possui autofunções que são determinantes de Slater de sistemas de um-elétron individuais e apresenta autovalores sendo simplesmente a soma dos autovalores individuais de um-elétron. Para um chute inicial razoável, é necessário escolher um sistema fictício de elétrons não interagentes que possua a mesma densidade eletrônica do sistema real em estudo; como a densidade eletrônica determina a posição e carga dos núcleos em uma molécula o sistema chute e o sistema real terão esses valores idênticos (Eq. 33).

$$\left. \frac{\delta \rho(r_A)}{\delta r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(r_A) \quad (33)$$

O funcional energia pode ser dividido em componentes específicas, facilitando a análise.

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (34)$$

onde os termos no r.h.s referem-se, respectivamente, à energia cinética dos elétrons não interagentes, energia de interação entre núcleo-elétron, energia clássica de interação elétron-elétron, correção para energia cinética derivada da interação natural entre os elé-

trons, e todas as correções não-clássicas para a repulsão elétron-elétron. Em termos de orbitais de Kohn-Sham (KS) para a densidade, a Eq. 34 pode ser reescrita da seguinte forma da Eq. 34-36.

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left( \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{Nucleo} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} | \chi_i \rangle \right) \quad (35)$$

$$+ \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \right| \chi_i \right\rangle + E_{XC}[\rho(r)] \quad (36)$$

onde N é o número total de elétrons e a densidade para um determinante de Slater é simplesmente:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (37)$$

Nota-se que os termos  $\Delta T[\rho(r)]$  e  $\Delta V_{ee}[\rho(r)]$  são agrupados no termo  $E_{XC}[\rho(r)]$ ; esse termo inclui, além dos efeitos quânticos de troca e correlação, as correções para a energia de auto-interação clássica e para a diferença de energia cinética entre o sistema não interagente fictício e o sistema real; é o grande calcanhar de aquiles do método, sendo necessário o uso de funcionais de troca e correlação para correção desses valores.

A tentativa de encontrar orbitais  $\chi$  que minimizam a energia mostra que esses satisfazem a Eq. 38.

$$h_i^{KS} \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (38)$$

Onde o operador de um-elétron de Kohn-Sham ( $h^{KS}$ ) é definido como:

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{nucleo} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' + V_{XC} \quad (39)$$

e

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (40)$$

Para a determinação dos orbitais KS que minimizam a energia do sistema, agrupa-se os orbitais  $\chi$  em funções de base ( $\phi$ ), que são combinações lineares de  $\chi$ , e se determina os coeficientes lineares que correspondem ao estado menos energético do sistema por meio da resolução de uma equação secular da seguinte forma:



$$\begin{bmatrix} F_{11} - ES_{11} & F_{12} - ES_{12} & \dots & F_{1\nu} - ES_{1\nu} \\ F_{21} - ES_{21} & F_{22} - ES_{22} & \dots & F_{2\nu} - ES_{1\nu} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{\mu 1} - ES_{\mu 1} & F_{\mu 2} - ES_{\mu 2} & \dots & F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu} \end{bmatrix} = 0 \quad (41)$$

onde

$$F_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k^{nucleo} \frac{Z_k}{|r - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC} \right| \phi_\nu \right\rangle \quad (42)$$

e

$$S_{\mu\nu} = \int \psi_\mu \psi_\nu dr \quad (43)$$

sendo  $S_{\mu\nu}$  o termo que mede o quanto duas funções eletrônicas se sobrepõem. Esse termo é chamado de integral de overlap.

Dessa forma, o cálculo para determinar os orbitais que melhor descrevem o estado fundamental deve ser conduzido como um campo auto consistente (SCF), ou seja, chuta-se a primeira função de onda e calcula-se os coeficientes lineares que minimizam essa função, em seguida utiliza-se o resultado obtido anteriormente e calcula novos coeficientes com uma nova energia, e assim por diante. O sistema é dito convergido quando a diferença de energia entre um ciclo e outro é igual a um determinado valor estipulado no software, nesse caso, o limite para convergência foi de  $1 \times 10^{-6}$ .

## Apêndice B - Resultados ETS-NOCV

Tabela B 1: Decomposição de carga e energia, ETS-NOCV, para o sistema **5**. Todos os valores de distância e energia são expressos em Å e kcal.mol<sup>-1</sup>

	<i>A</i> $R_{F-H} = 1.82$	<i>ES</i> $R_{F-H} = 1.52$	$\Delta\Delta E$ $(ES - A)$	<i>B</i> $R_{F-H} = 1.22$	$\Delta\Delta E$ $(B - A)$
$\Delta E_{El}$	54.69	44.06	-10.63	17.87	-36.82
$\Delta E_{Orb}$	-16.19	-28.07	-11.88	-61.29	-45.10
$\Delta E_{Pauli}$	10.27	28.23	17.96	77.12	66.85
$\Delta E_{Disp}$	-0.44	-0.52	-0.08	-0.55	-0.11
$\Delta E_{Int}$	48.33	43.70	-4.63	33.21	-15.12
$\Delta E_{Prep}$	5.36	9.23	3.87	22.47	17.11
$\Delta E_{tot}$	53.69	52.93	-0.76	55.68	1.99

Tabela B 2: Decomposição de carga e energia, ETS-NOCV, para o sistema **4**. Todos os valores de distância e energia são expressos em Å e kcal.mol<sup>-1</sup>

	<i>A</i> $R_{O-H} = 1.96$	<i>ES</i> $R_{O-H} = 1.66$	$\Delta\Delta E$ $(ES - A)$	<i>B</i> $R_{O-H} = 1.36$	$\Delta\Delta E$ $(B - A)$
$\Delta E_{El}$	36.24	21.75	-14.49	-13.50	-49.74
$\Delta E_{Orb}$	-12.05	-27.31	-15.26	-75.94	-63.89
$\Delta E_{Pauli}$	14.02	38.88	24.86	106.39	92.37
$\Delta E_{Disp}$	-3.22	-4.03	-0.81	-4.65	-1.43
$\Delta E_{Int}$	34.99	29.29	-5.70	12.30	-22.69
$\Delta E_{Prep}$	3.09	7.09	4.00	27.10	24.01
$\Delta E_{tot}$	38.08	36.38	-1.70	29.40	1.32

Tabela B 3: Decomposição de carga e energia, ETS-NOCV, para o sistema **6**. Todos os valores de distância e energia são expressos em Å e kcal.mol<sup>-1</sup>

	<i>A</i> $R_{F-H} = 1.44$	<i>ES</i> $R_{F-H} = 1.14$	$\Delta\Delta E$ $(ES - A)$	<i>B</i> $R_{O-H} = 0.84$	$\Delta\Delta E$ $(B - A)$
$\Delta E_{El}$	26.71	-6.08	-32.79	-51.11	-77.82
$\Delta E_{Orb}$	-37.04	-86.02	-48.98	-210.64	-173.60
$\Delta E_{Pauli}$	34.43	90.85	56.42	235.66	201.23
$\Delta E_{Disp}$	-0.66	-0.50	0.16	-0.29	0.37
$\Delta E_{Int}$	23.44	-1.75	-25.19	-26.38	-49.82
$\Delta E_{Prep}$	12.80	36.34	23.54	81.99	69.19
$\Delta E_{tot}$	36.24	34.59	-1.65	55.61	19.37

Tabela B 4: Decomposição das cargas atômicas de Voronoi para o sistema **5**. Todos os valores de carga apresentados em e (elétron)

	ES	ISOLADO	$\Delta(ES - ISOLADO)$
C(1)	0.568	0.577	-0.009
O(2)	-0.737	-0.601	-0.136
O(3)	-0.700	-0.602	-0.098
O(4)	-0.003	0.109	<b>-0.112</b>
H(5)	-0.498	-0.483	-0.015
F(6)	-0.630	-1.000	<b>0.470</b>

Tabela B 5: Decomposição das cargas atômicas de Voronoi para o sistema **6**

. Todos os valores de carga apresentados em e (elétron)

	ES	ISOLADO	$\Delta(ES - ISOLADO)$
S(1)	2.323	2.305	0.018
O(3)	-0.517	-0.925	0.408
O(4)	-1.027	-0.935	-0.092
O(5)	-1.017	-0.923	0.094
O(2)	-1.034	-0.068	<b>-0.966</b>
H(6)	-0.491	-0.455	-0.036
F(7)	-0.237	-1.000	<b>0.763</b>

Tabela B 6: Decomposição das cargas atômicas de Voronoi para o sistema **4**

. Todos os valores de carga apresentados em e (elétron)

	ES	ISOLADO	$\Delta(ES - ISOLADO)$
S(1)	2.356	2.305	0.051
O(6)	-0.755	-0.925	<b>0.170</b>
O(5)	-0.966	-0.935	-0.031
O(4)	-0.963	-0.923	-0.040
O(3)	-0.154	-0.068	<b>-0.086</b>
H(11)	-0.517	-0.455	-0.062
S(2)	2.352	2.305	0.047
O(7)	-0.755	-0.925	<b>0.170</b>
O(9)	-0.964	-0.923	-0.041
O(10)	-0.959	-0.935	-0.024
O(8)	-0.156	-0.068	<b>-0.088</b>
H(12)	-0.519	-0.455	-0.064